

Cyclisch gekreuzt-konjugierte Bindungssysteme, 41¹⁾

Sechzehn-Elektronen-Electrocyclisierung in vinylogenen Heptafulvalenen

Andreas Beck^a, Horst Bingmann^a, Shinzo Kagabu^a, Lothar Knothe^a,
Erich Hädicke^b und Horst Prinzbach^{*a}

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg i. Br.^a,
Albertstraße 21, D-7800 Freiburg i. Br., und

Ammoniaklaboratorium der BASF Aktiengesellschaft^b,
D-6700 Ludwigshafen

Eingegangen am 28. September 1982

Das vinyloge Heptafulvalen **3** geht thermisch leicht ($E_a = 22 \pm 1.5 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\log A = 10.8$) und perispezifisch die „symmetrieerlaubte“ conrotatorische 16-Elektronen-Electrocyclisierung zu *trans*-12a,12b-Dihydrobenzo[1,2:3,4]dicyclohepten (**14**) (Röntgenstrukturanalyse) ein. Im Diazagerüst **4** (Troponazin) ist die analoge 16π -Cyclisierung (zu **21**) wahrscheinlich aus thermodynamischen Gründen nur unter Säurekatalyse präparativ realisierbar. Die Bemühungen zum Nachweis der tricyclischen 16π -Annulene **15** bzw. **23** blieben erfolglos.

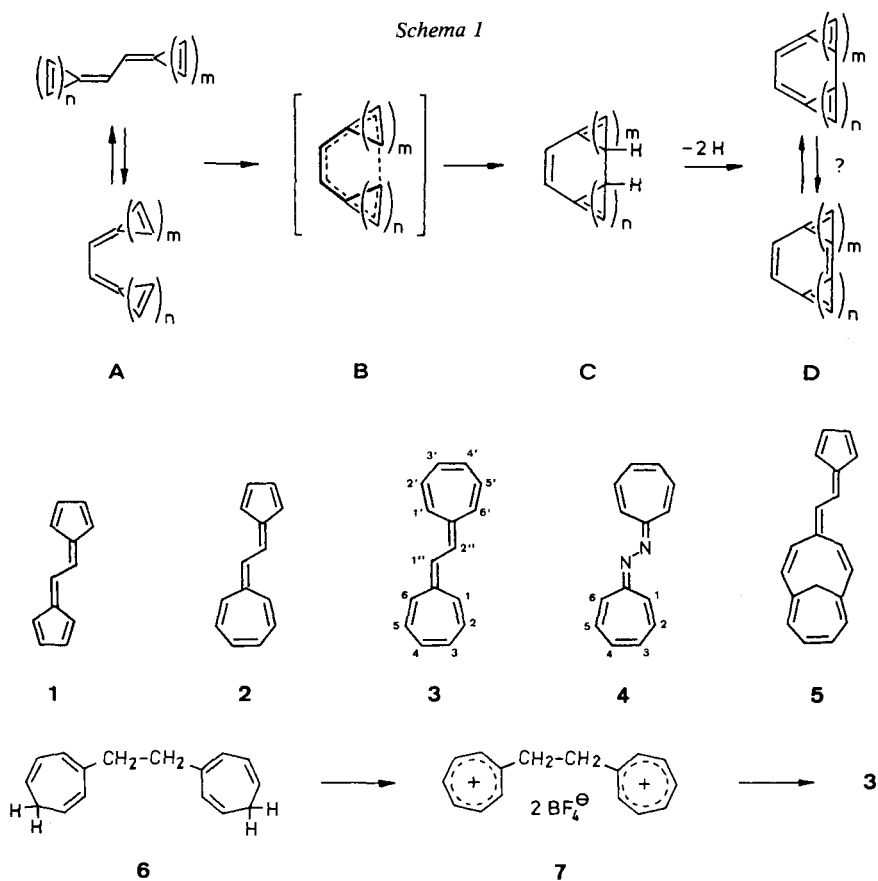
Cyclic Cross-Conjugated Bond Systems, 41¹⁾

Sixteen-Electron Electrocyclisation of Vinylogous Heptafulvalenes

The vinylogous heptafulvalene **3** easily ($E_a = 22 \pm 1.5 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\log A = 10.8$) and perispecifically undergoes the thermal symmetry-allowed conrotatory 16-electron electrocycloisatation yielding *trans*-12a,12b-dihydrobenzo[1,2:3,4]dicycloheptene (**14**) (crystal structure analysis). Probably for thermodynamic reasons the analogous 16π -cyclisation in the diazaframework **4** (tropone azine) (to **21**) proceeds only under acid catalysis. Efforts to identify the tricyclic 16π -annulenes **15/23** have been unsuccessful to date.

Für die Herstellung der angular-anellierten π -Perimeter-Moleküle **D** haben wir 1972 den in Schema 1 skizzierten Zugang konzipiert²⁾. Dabei war impliziert, daß die bis dato unbekannt vinylogenen Fulvalene **A** sich thermisch – oder photochemisch – (bevorzugt) durch Electrocyclisierung unter Beteiligung sämtlicher $[2(m+n)+4]\pi$ -Elektronen (α, ω , **B**) zu den Tricyclen **C** stabilisieren. In der Tat erfolgt im vinylogenen Pentafulvalen **1** (**A**, $m = n = 2$)^{3,4)} und im vinylogenen Sesquifulvalen **2** (**A**, $m = 2$, $n = 3$)⁶⁾ die 12π - bzw. 14π -Electrocyclisierung so leicht, daß in verdünnter Lösung die für die geringe Stabilität einfacher Fulvalene verantwortlichen Konkurrenzprozesse kaum abträglich werden.

In beiden Fällen erfolgt der Ringschluß – unabhängig von der Zahl der in den Übergangszuständen **B** beteiligten π -Elektronen – unter sterischer Kontrolle strikt conrotatorisch. Bei den Versuchen, die aus **1** und **2** gewonnenen Tricyclen **C** – bzw. ihre unter H-Verschiebung entstandenen Isomeren – zu dehydrieren, wurde deutlich, daß die

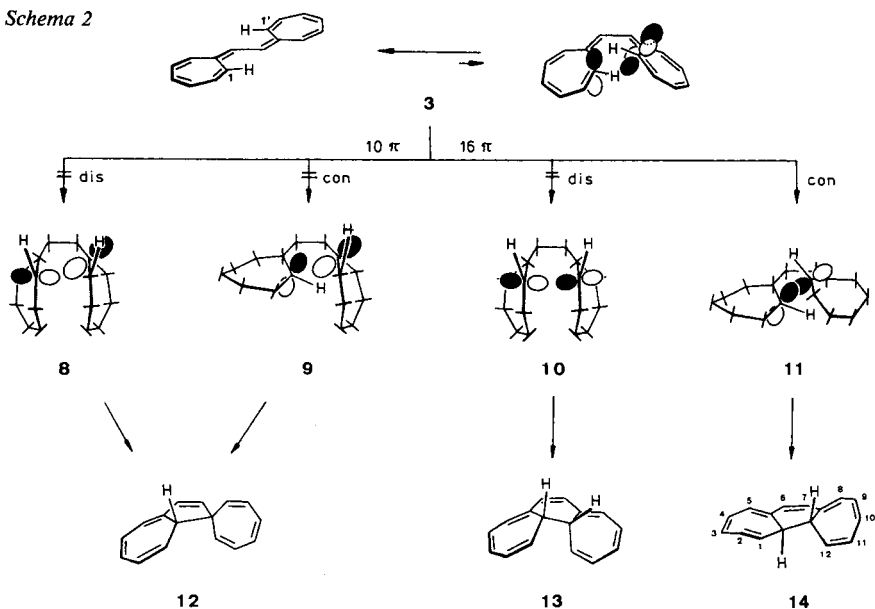


Zielmoleküle **D** extrem unbeständig sind. So ließ sich die Existenz des – chinoiden – 14π -Phenazulens (**D**, $m=2$, $n=3$), nicht aber die des 12π -*as*-Indacens (**D**, $m=n=2$), spektroskopisch belegen. Deshalb wurde die in dieser Arbeit beschriebene Ausweitung auf das vinyloge Heptafulvalen **3** (8,8'-Biheptafulvenyl, 7,7'-(1,2-Ethandiyliden)bis-1,3,5-cycloheptatrien)^{7a)} mit seinen 16π -Elektronen – und auf das vinyloge Fidecen (**5**, 18π)^{7b)} – zunehmend unter dem Aspekt der Peri- bzw. Stereospezifität der electrocyclischen Ringschlußreaktion verfolgt. Aus naheliegenden Gründen sind Prozesse mit derart ausgedehnt delokalisierten Übergangszuständen ungewöhnlich⁸⁾. In diese Untersuchung wurde das vinyloge Diazaheptafulvalen **4** (Troponazin) in der Erwartung miteinbezogen, daß das voraussichtlich sehr unbeständige 16π -Annulen **D** (**15**) als Diazaanaloges (**23**) eher nachweisbar sein werde. **3** war von der Arbeitsgruppe *Kitahara*⁹⁾ synthetisiert und als eine bei Raumtemperatur beständige Verbindung beschrieben worden¹⁰⁾. Von dieser japanischen Gruppe stammt auch die Patentvorschrift¹¹⁾, nach der **4** aus Tropon und Hydrazin in ca. 50proz. Ausbeute hergestellt werden kann. Im Falle von **3** hatten wir bei der Nacharbeitung der nur cursorischen Angaben auf der Stufe von **6** Probleme. Erst nach Isolierung des Dikations **7** ließen sich präparativ

brauchbare Ausbeuten an **3** erreichen. Die hierfür ausgearbeiteten Bedingungen sind im exp. Teil beschrieben.

Nach Modellbetrachtungen, denen wie bei **2** eine stark abgeflachte Wannenkonformation der Siebenringe zugrundeliegt (die $^3J\text{-H/H}$ -Kopplungen von **3** sind denen des (planaren) Tropons¹²⁾ ähnlicher als denen des Tropilidens¹³⁾), weichen die sterischen Verhältnisse in **3** kaum von denen in **1** und **2** ab. Wie **1** ($\lambda_{\text{max}}(\text{Pentan}) = 419 \text{ nm}$) und **2** ($\lambda_{\text{max}}(\text{Isooctan}) = 424 \text{ nm}$) liegt auch **3** ($\lambda_{\text{max}}(\text{Cyclohexan}) = 438 \text{ nm}$) zweifellos bevorzugt in der – nicht perfekt planaren – *s-trans*-Konformation vor. In Analogie zum Vorgehen bei **1** und **2** wird deshalb auch das tiefere der beiden Dublett-Signale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **3** ($\delta = 6.12, 5.88$ ([D₆]Aceton)) den 1(1')-Wasserstoffen zugewiesen, welche in der *s-trans*-Anordnung durch die C2''=C7' (C1''=C7)-Doppelbindungen anisotrop entschirmt werden^{3,6)}. Einmal mehr ist eine volle Rotation um die zentrale C1''-C2''-Einfachbindung wegen der sterischen Kompression zwischen den 1(1')-Wasserstoffen nicht ohne massive Winkelaufweitungen im Butadienteil erreichbar (Schema 2). In Übereinstimmung mit den für **1** und **2** experimentell bestätigten

Schema 2



Folgerungen sind für die 10π -Fünf- (**8**, **9**) und die 16π -Sechsringbildung (**10**, **11**) unter sterischen Aspekten nur die conrotatorischen Cyclisierungen (**9**, **11**) plausibel. Für die disrotatorischen Alternativen (**8**, **10**) ist eine wirksame suprafaciale Orbitalwechselwirkung erst nach erheblicher Verdrillung um die beiden exocyclischen C=C-Doppelbindungen möglich. Nach dem von *Michl* und *Jensen*⁶⁾ berechneten FO-Symmetrieverhältnissen (Abb. 1, vgl. Abb. 1 in Lit.⁶⁾) ist von den sterisch günstigen Wegen über **9** und **11** nur der letztere „symmetrieerlaubt“¹⁴⁾, wegen der kleinen Koeffizienten an C-1 (1') der energetische Unterschied zu anderen, „symmetrieverbotenen“ Reaktionen jedoch möglicherweise nicht sehr groß.

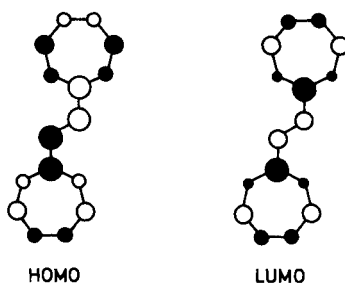


Abb.1. Grenzorbitale von 3

Beim Erhitzen der entgasten, säurefreien und ca. 10^{-2} M Lösungen von **3** in Benzol oder Aceton hellt sich die tiefrote Farbe ab 60°C langsam nach hellgelb auf. Laut DC-, UV- und $^1\text{H-NMR}$ -Kontrolle entsteht im Temperaturbereich $60-100^\circ\text{C}$ – neben sehr geringen Polymeranteilen – praktisch quantitativ (94% isoliert) ein hellgelbes, niedrig schmelzendes (Schmp. 41°C) und mit **3** isomeres Produkt. Dieses ist durch die UV-Absorption ($\lambda_{\text{max}}(\text{Isooctan}) = 366 \text{ nm}$ ($\epsilon = 6300$)), durch die ^1H - und $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren als eines der symmetrischen (C_s oder C_2) 12a,12b-Dihydrobenzo[1,2:3,4]-dicycloheptene **13/14** (*c,c,t,t,c,t,c,c*-Tetradecaheptaen-Chromophor) identifiziert. Zugunsten der *trans* (DL)-Form **14** spricht der Vergleich der aus den ^{13}C -Satelliten bzw. aus partiell entkoppelten $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren bestimmten $^3J_{12a,12b}$ -Kopplung von $\leq 2 \text{ Hz}$ mit dem am recht flexiblen Modell für **13** und **14** abgeschätzten H–C12a–C12b–H-Torsionswinkel von 20 bzw. 110° . Bemühungen, die C_2 -Symmetrie von **14** – wie im Falle des Thermolyseprodukts von **1** – mittels chiraler Shiftreagentien zu beweisen, scheiterten; ebenso scheiterte der Versuch, die Symmetrie durch Derivatisierung aufzuheben, u. a. daran, daß sich **14** bis 160°C – die H-Wanderung im Siebenring wird dann schnell (s. unten) – mit Acetylendicarbonester nicht bzw. bei 30°C mit 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion nur unspezifisch umsetzt.

Die Konfiguration **14**, speziell die *trans*-Stellung von 12a-H und 12b-H und damit der conrotatorische Ringschluß (**11**), wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse bewiesen. Die Bindungslängen und -winkel (Standardabweichung $0.8-1.1 \text{ pm}$ bzw. 0.4 bis 0.7°) sind in Abb. 2, die konformativen Verhältnisse in Abb.3, die Gleichungen der besten Ebenen der drei Ringe und ihre Interplanarwinkel in Tab. 1 wiedergegeben¹⁵⁾. Die Bindungslängen (C=C zwischen 133 und 135 pm, $C_{sp^2}-C_{sp^2}$ zwischen 141 und 145 pm, $C_{sp^3}-C_{sp^2}$ zwischen 148 und 151 pm, $C_{sp^3}-C_{sp^3} = 156 \text{ pm}$) entsprechen den Erwartungswerten für wenig gespannte Ringsysteme mit alternierenden Doppel- und Einfachbindungen. **14** hat angenähert C_2 -Symmetrie mit Drehachse durch die Mitte der Bindungen C6=C7 und C12a–C12b. Die beiden Cycloheptatrienringe **a** und **c** liegen als annähernd symmetrische Wannen (Spiegelebenen σ durch die Mitte der Bindungen C3=C4 bzw. C9=C10 und die Atome C12b bzw. C12a)¹⁶⁾, der Cyclohexenring **b** als Halbsessel vor. Die Atome im Bereich jeder Doppelbindung sind bis auf 5 bzw. 7 pm coplanar. Der Torsionswinkel zwischen 12a-H und 12b-H beträgt -100.2° , ca. 10° weniger als der früher verwendete Modellwert^{7a)}.

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (250 MHz) von **3** und **14** sind soweit verschieden, daß die Cyclisierung zuverlässig $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch verfolgt werden konnte. Aus den

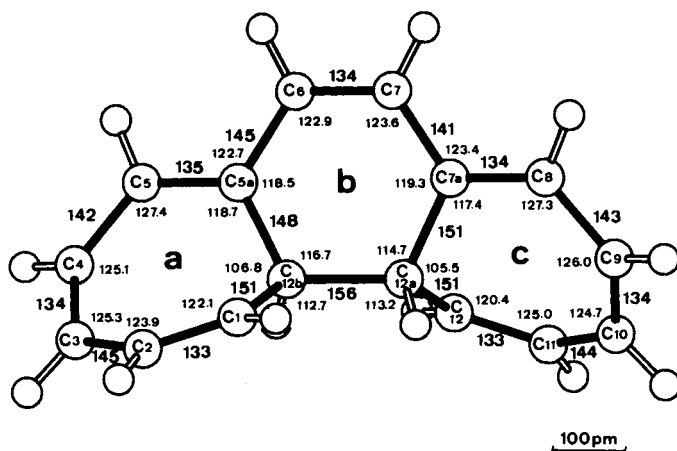


Abb. 2. Molekülstruktur von 14 (Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°])

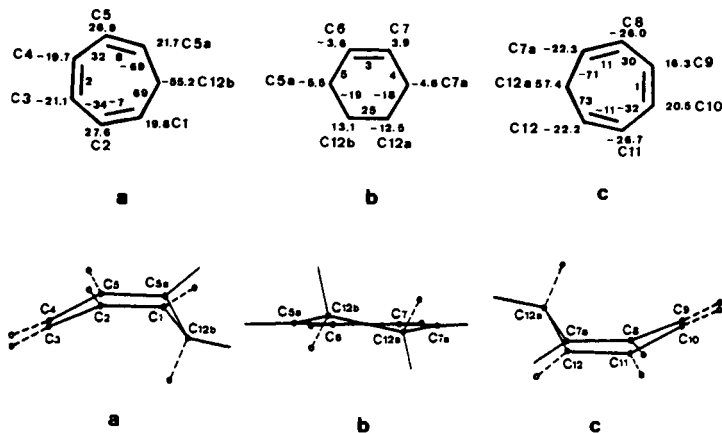


Abb. 3. Konformation der Teilstrukturen a – c

Tab. 1 Beste Ebenen durch die Atome der Ringe (X, Y, Z in pm) und Winkel (°) zwischen den Ebenen

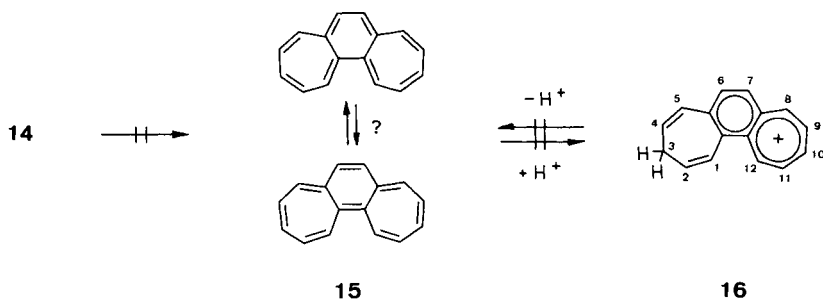
a: 0.3477 X + 0.6401 Y - 0.6851 Z = 338.57	a	b
b: 0.2758 X + 0.9592 Y - 0.0630 Z = 432.57	b	41.1
c: 0.2624 X + 0.7572 Y + 0.5982 Z = 594.36	c	80.4 40.5

bei vier Temperaturen zwischen 60 und 90 °C gemessenen Geschwindigkeitskonstanten (Tab. 2) wurden nach dem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung die kinetischen Parameter errechnet. Für die „symmetrieerlaubten“ Cyclisierungen von 3 und 1 sind demnach geringere Aktivierungsenergien notwendig als für die „symmetrieverbotene“ Cyclisierung von 2.

Tab. 2. Kinetik der Reaktion 3 → 14

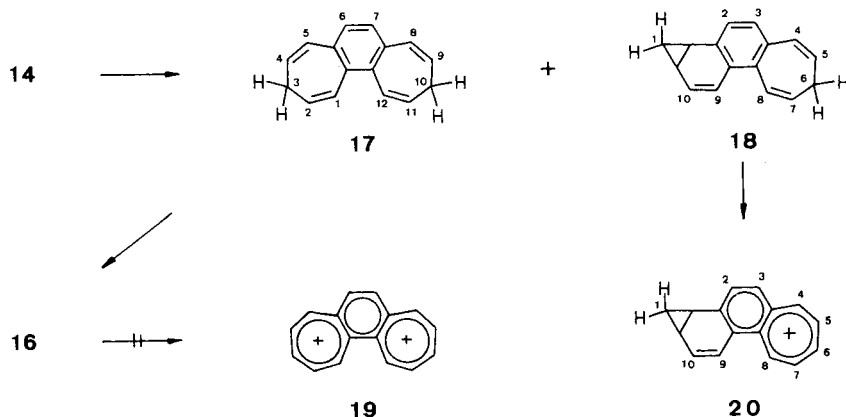
t [°C]	$t_{1/2}$ [min]
60.0	65.0
70.0	24.7
80.0	9.6
90.0	4.13
$E_a = 22 \pm 1.5 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\log A = 10.8$;	
$\Delta H^\ddagger = 22 \pm 2 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Delta S^\ddagger = -11 \pm 2 \text{ e. u.}$	

Die Chancen, durch Dehydrierung von **14** zum „antiaromatischen“¹⁷⁾ und zudem winkelgespannten 16π -Annulen **15** (Benzo[1,2:3,4]dicyclohepten, *as*-Tropazen) zu kommen, waren nach den Erfahrungen mit den entsprechenden 12π - und 14π -Gerüsten bzw. den Befunden von *Haas* und *Grimme*¹⁸⁾ bzw. *Beeby* und *Garratt*¹⁹⁾ im Falle des linear anellierten [1,2:4,5]-Isomeren (*s*-Tropazen) sehr gering. Da indes auch sehr kleine Stationärkonzentrationen des chinoiden **15** an der – voraussichtlich – tiefen Farbigkeit hätten erkannt werden können, wurden mit durchweg hochverdünnten Lösungen mehrere Oxidationsversuche, z. B. mit dem bei Dihydroazulenen⁶⁾ bewährten Mangandioxid (alk., bis 80°C) und Dichlordicyaninon (30°C) unternommen. In keinem Fall ergab sich ein Hinweis auf **15**. Dies war auch der Fall bei dem von vornherein aussichtsreicheren Vorgehen, aus dem Benzotropyliumsalz **16**, einer benzoiden konjugaten Säure von **15**, bei tiefer Temperatur HBF_4 zu eliminieren. Nach Zugabe von Base (Triethylamin, Tetramethylpiperidin, Diazabicyclononen, Lithium-tetramethylpiperidid) zu den tiefroten CH_2Cl_2 -Lösungen wird **16** zwischen +20 und –70°C momentan unter Farbaufhellung verbraucht; die UV- bzw. $^1\text{H-NMR}$ -Analysen lieferten indes kein Indiz für **15**. Unter gleichen Bedingungen hatte sich das extrem reaktive 14π -Phenazulen immerhin an seiner blauen Farbe erkennen und UV-spektroskopisch charakterisieren lassen. Wie sehr **15** thermodynamisch benachteiligt ist, zeigt sich auch in der Feststellung, daß nach längerem Stehenlassen (3 d) der konjugaten Säure **16** in $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{D}$ kein H/D-Austausch stattgefunden hatte.



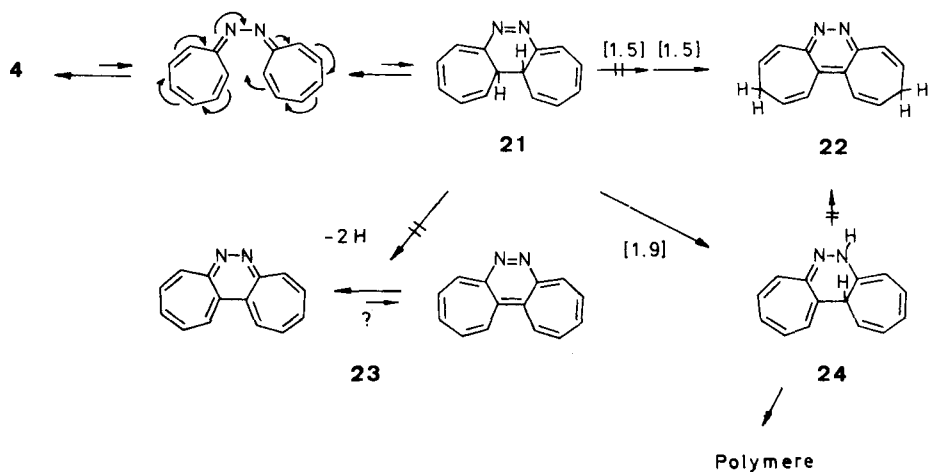
Das Salz **16** hatten wir durch thermische Isomerisierung von **14** zu dem leichter angreifbaren **17**²⁰⁾ und konventionelle Hydrid-Eliminierung (Trityl-tetrafluorborat) gewonnen (als Hauptkomponente, ca. 70%, neben Tautomeren). In dem für einfache Tropilidene üblichen Temperaturbereich (140–180°C)²¹⁾ entsteht über eine Folge von

1,5-sigmatropen H-Wanderungen und Elektrocyclisierung neben mindestens zwei Spuren-komponenten (nicht aufgeklärt) ein Gemisch aus dem symmetrischen 3,10-Dihydrobenzo[1,2:3,4]dicyclohepten (**17**) und einem unsymmetrischen Benzonorcaradien (wahrscheinlich **18**). Das Ausbeuteverhältnis **17**: **18** (zus. über 90%) ist deutlich temperaturabhängig; es beträgt bei 165° ca. 7:3, bei 180°C ca. 2:8. Nach DSC wurde **18** (auch als Salz, wahrscheinlich **20**) rein und **17** stark angereichert ¹H-NMR-spektroskopisch analysiert. **16** setzt sich unter diversen Bedingungen (u. a. SbCl₅/AsCl₃) nicht zum 14π-Dikation **19** um²²⁾.



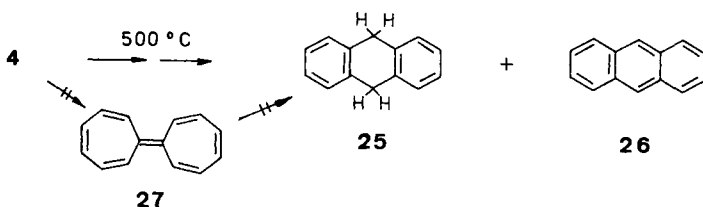
Die 16π-Elektrocyclisierung **3** → **14** ist thermodynamisch – bei vergleichbaren Konjugations- und Spannungsenergien des gekreuzt konjugierten 16π- und des linear konjugierten 14π-Systems – durch den Enthalpiegewinn der π → σ-Umwandlung (ca. 20 kcal · mol⁻¹) ausgezeichnet. Die analoge Reaktion des Azins **4** (→ **21**) ist demgegenüber laut Energiebilanz der Bindungsänderungen um 4–11 kcal · mol⁻¹ endotherm²³⁾. Die voraussichtlich wie bei **3** → **14** geringfügigen differentiellen elektronischen bzw. sterischen Effekte dürften diese Situation nur wenig modifizieren. Unter Gleichgewichtsbedingungen sollte **21** deshalb nicht direkt nachweisbar sein. Thermolyse von **4** in einem für sigmatrope H-Wanderungen in **21** (z. B. zu dem zu **17** analogen Pyridazin-Derivat **22**) notwendigen Temperaturbereich (140–180°C)²¹⁾ war ein naheliegender Ausweg.

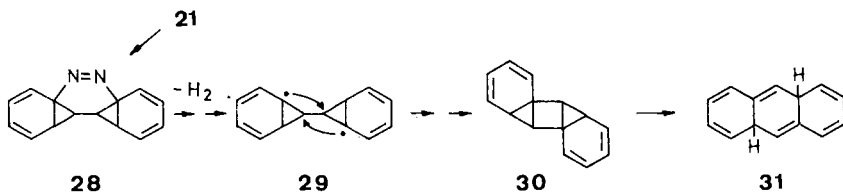
In der Tat bleibt **4** beim Erwärmen in entgasten Lösungen (ca. 10⁻² M, Acetonitril, Benzol, Xylol, Sulfolan) bei 140°C über mehrere Stunden beständig; es polymerisiert bei Temperaturerhöhung ab 160°C ohne N₂-Eliminierung und ohne daß bei partiellem Umsatz ein monomeres Folgeprodukt (z. B. **22**) erkennbar wäre (DC, ¹H-NMR). Mehrfach variierte Versuche, den potentiellen Gleichgewichtspartner **21** durch Thermolyse in Gegenwart von Oxidationsmitteln (Mangandioxid, Iod, Chloranil) als tief farbiges Diazotropazen **23** zu identifizieren, erbrachten nur Polymere. Freilich ist es im Hinblick auf die Erfahrungen mit **15** fraglich, ob **23** unter den gegebenen Bedingungen (40 bis 160°C) in einer zum Nachweis ausreichenden Konzentration überlebt hätte.



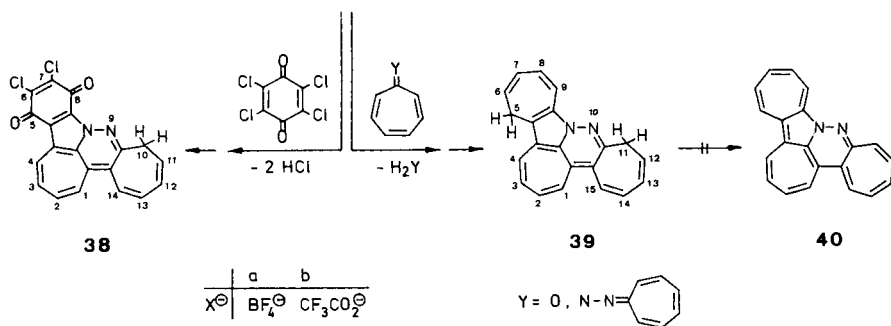
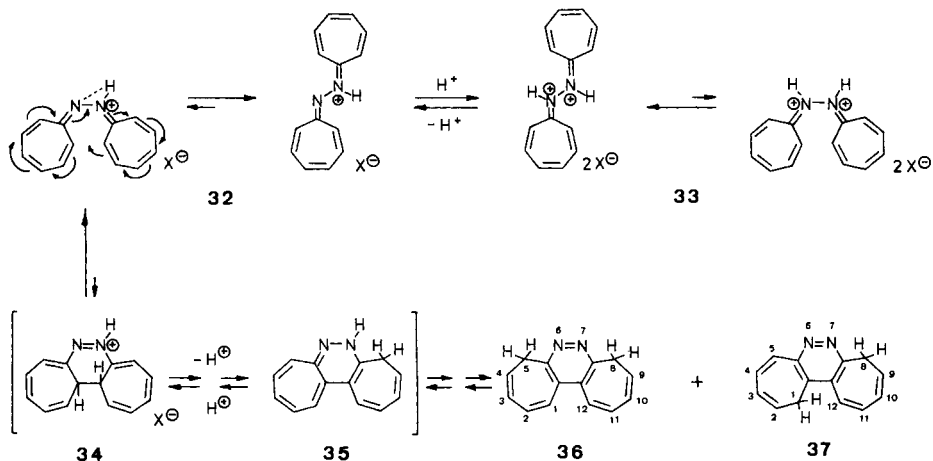
Auch wegen der Leichtigkeit der säurekatalysierten Isomerisierung (s. unten) bzw. wegen der mit der Bildung von **37/38** signalisierten Konkurrenzmöglichkeiten vermuten wir die Komplikation nicht im Cyclisierungsschritt **4** → **21**, sondern in der Folgereaktion von **21**. Anders als bei **14** ist nämlich bei **21** das aus einer stereoelektronisch durchaus plausiblen 1,9-H-Wanderung^{1,24,25}) resultierende Troponimin-Tautomere **24** ein thermodynamisch günstiger und zu intermolekularen Folgereaktionen neigender Gleichgewichtspartner²⁶).

Bei Ausschluß bzw. Behinderung intermolekularer Konkurrenzprozesse, unter den Bedingungen einer Kurzzeitpyrolyse in der Gasphase, werden oberhalb 500 °C dann auch mindestens 50% monomere Produkte isoliert. In einem typischen Experiment (500 °C, Verweilzeit ca. 0.1 s) gewinnt man neben polymerem Material 15% Dihydroanthracen (**25**) und 35% Anthracen (**26**). Trotz gezielter Suche wurden *cis/trans*-Stilben und Dihydrophenanthren (Phenanthren) nicht gefunden (< 3%). Vermutlich erfolgt die N₂-Eliminierung erst nach Cyclisierung zu **21**; ob direkt aus **21** oder erst nach Isomerisierung, bleibt offen. Mit 4a,8a-Dihydroanthracen (**31**) und dem Tricyclo[3.1.0.0^{2,4}]-hexan-Derivat **30** als mechanistisch naheliegenden Vorstufen von **25** ist die Eliminierung über **28** und **29** eine akzeptable Erklärung. N₂-Verlust aus **4** unter Bildung des Heptafulvalens **27** (vgl. z. B. das Auftreten von Stilben in der Pyrolyse von Benzaldehydazin²⁷) scheidet aus, da bei der Pyrolyse von **27** oberhalb 500 °C neben **26** auch erhebliche Anteile an *cis/trans*-Stilben entstehen²⁸).





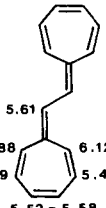
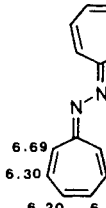
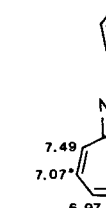
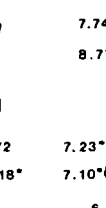
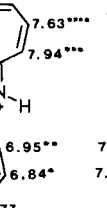
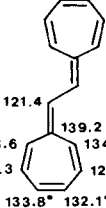
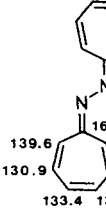
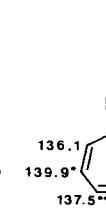
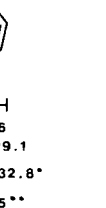

Der in den Thermolysen des Neutramoleküls **4** nicht eindeutig belegte 16π -Ringschluß läuft unter Säurekatalyse schon bei 20°C mit hoher Selektivität ab. Nach mehrfacher Variation der Reaktionsbedingungen hat sich das im exp. Teil beschriebene Vorgehen bewährt, wobei die Cyclisierung in einer ca. 10^{-1} M CH_2Cl_2 -Lösung in Gegenwart von 0.5 Äquiv. Trifluoressigsäure bei 20°C vorgenommen wird. Die sehr langsame Umsetzung ist erst nach 3 Tagen abgeschlossen. Aus der schwarzgrünen Reaktionslösung ($\lambda_{\text{max}} = 762, 678, 608\text{ nm}$) wird chromatographisch nach dem für die Farbigkeit verantwortlichen tiefgrünen, kristallinen Nebenprodukt (**39**, 5–10%) das öliggelbliche Gemisch der 5,8- bzw. 1,8-Dihydrodicyclohepta[*c,e*]pyridazine (**36/37**) (65 bzw. 15%) abgetrennt. Zu keinem Zeitpunkt war daneben ein zusätzliches Tauto-



meres nachweisbar (DC, $^1\text{H-NMR}$). In 10^{-3} M Lösungen (0.5 Äquiv. $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$) läßt sich die Bildung von **39** vermeiden; die Reaktion ist dann aber erst nach ca. 20 Tagen, bei gleichbleibender Ausbeute an **36/37** (zus. 80%), abgeschlossen. Sie läßt sich durch Absenken der Reaktionstemperatur auf -20°C oder durch Erhöhen der H^+ -Konzentration (2 Äquiv. $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$) unterbinden. Kürzere Reaktionszeit (höhere Reaktionstemperatur) geht zu Lasten der Produktausbeute. An Hand der gezielt hergestellten Mono- und Diazinium-Salze **32/33** ließ sich wahrscheinlich machen, daß die Cyclisierung – wie wegen des Einflusses der Säurekonzentration bzw. der Basizität des Azins **4**²⁹ erwartet – im *s-cis*-Monokation **32** (zu**34**) erfolgt – die Funktion der Säure also nicht auf die Isomerisierung von **21** beschränkt ist. Im Monokation **32** sollte das *s-cis*-Konformere relativ günstiger als im Dikation **33** und im neutralen **4** und die Cyclisierung zudem durch die stärkere Polarisierung des π -Systems erleichtert sein.

Im Einklang mit einer raschen Protonenwanderung in *s-cis*-**32**³⁰ und einer raschen *s-cis* \rightarrow *s-trans*-Umwandlung weisen die bei $20-30^\circ\text{C}$ registrierten ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von **32** C_s -Symmetrie aus und sind – bis auf die NH-Intensität – von denen des Dikations **33** nur wenig verschieden. Im Einfrieren des Konformerengleichgewichts **32** zugunsten des *s-trans*-Ions sehen wir den Grund dafür, daß unterhalb -60°C die beiden Siebenringteile NMR-spektroskopisch getrennt ausgewiesen werden (Tab. 3).

Tab. 3. ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten von **3** ($[\text{D}_6]$ Aceton), **4** (CDCl_3) und der Kationen **32a** (CDCl_3 , -60°C), **32b** (CDCl_3) und **33b** (CDCl_3)

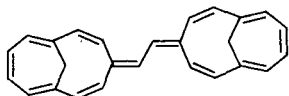
 <p>5.61 5.88 5.29 6.12 5.45 5.52-5.58</p>	 <p>6.69 6.30 6.20 7.30 6.30 6.20</p>	 <p>7.49 7.07 6.97 7.72 7.18 6.97</p>	 <p>7.74 8.77 7.10 7.46 7.46 7.63 7.94</p>	 <p>7.42 7.14 7.03 7.65 7.25 7.03</p>
 <p>121.4 143.6 127.3 133.8 139.2 134.1 129.3 132.1</p>	 <p>139.6 130.9 133.4 160.3 130.4 132.0 131.5</p>	 <p>136.1 139.9 137.5 161.6 129.1 132.8 135.5</p>	 <p>7.23 7.10 6.77 7.46 7.46 6.95 6.84</p>	 <p>135.8 140.5 137.9 161.4 128.5 138.3 135.7</p>
3	4	32 b	32 a	33 b
($[\text{D}_6]$ Aceton)	(CDCl_3)	(CDCl_3)	(CDCl_3 , -60°C)	(CDCl_3)

Die Strukturen **36/37** basieren auf den spektroskopischen Messungen (MS, UV, IR, ^1H -, ^{13}C -NMR). Die statt **36** in Frage kommende, ebenfalls symmetrische, sterisch indes wenig wahrscheinliche 1,12-Dihydro-Konstitution wird wegen extremer H/H-Wechselwirkungen ausgeschlossen. Dementsprechend wird auch das tiefere CH_2 -Signal

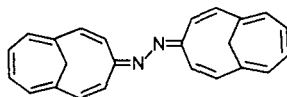
im Spektrum von **37** der CH_2 -8-Gruppe zugewiesen. Die Aufklärung des grünen Nebenproduktes als 5,11-Dihydro-9b,10-diazacyclohepta[*a*]cyclohepta[4,5]benzo[1,2,3-*cd*]azulen (**39**) war durch das MS-Spektrum ($\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{N}_2$) und den NMR-Vergleich mit **36** – bis auf die nicht eindeutige Unterscheidung von den alternativen, mit dem Dublett-Charakter der CH_2 -Signale zu vereinbarenden Strukturen (5,15-, 9,11- und 9,15-Dihydro) – gesichert³¹. Die Hypothese, wonach **39** aus einer [8 + 2]-Addition von **32** (bzw. **4**) an das intermediär auftretende Aminotroponimin **35** (oder eine konjugate Säure) und säurekatalysierter Eliminierung von Troponhydrazon entsteht, wird gestützt durch ein Kontrollexperiment: **39** wird in vergleichbarer Ausbeute (5 – 10%) unter obigen Cyclisierungsbedingungen aus **36/37** und Tropon unter Abspaltung von Wasser gebildet (ohne Säurezusatz findet keine Reaktion statt). Daß Tropon als 2π -³² bzw. Troponimine als 8π -Komponenten²⁶ in Cycloadditionen auftreten ist nicht ungewöhnlich. Ebenfalls über **35** dürfte das tiefblaue, kristalline 6,7-Dichlor-10*H*-8b,9-diazabenzocyclohepta[4,5]benzo[1,2,3-*cd*]azulen-5,8-dion (**38**) entstanden sein, das als einziges monomeres Produkt der Umsetzung von **36/37** mit Chloranil isoliert wurde (ca. 10%). **4** selbst reagiert allerdings nicht mit Chloranil (Maleinsäureanhydrid, Acetylendicarbonester, Tetracyanethylen); mit 4-Methyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion entstehen ausschließlich [4 + 2]-Addukte³³.

Anmerkungen

An den Cyclisierungen der vinylogenen Fulvalene **1** – **5** sind [4*N*]-bzw. [4*N* + 2]-Übergangszustände mit einer für pericyclische Prozesse ungewöhnlich großen Zahl (12 – 18) delocalisierter Elektronen beteiligt. Im Hinblick auf die ähnlichen Stabilitäts- bzw. Polaritätsverhältnisse zwischen Heptafulven- und Hendecafulven-Einheiten³⁴ bietet sich die Ausweitung auf die vinylogenen Hendecafulvalene **41/42** an³³. Deren α,ω -Cyclisierung würde über 24-Elektronen-Übergangszustände ablaufen.



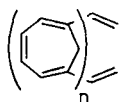
41



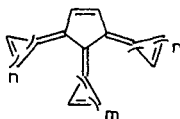
42

Anmerkung bei der Korrektur (28. 02. 1983): 1'',2''-Dicyan-Derivate von syn/anti-41 sind in Lösung bis mindestens 200 °C beständig. Die nach Kurzzeitpyrolyse in der Gasphase isolierten Monomeren (5%) dürften auf einleitende 14π -Elektrocyclisierung zurückgehen^{1,33}.

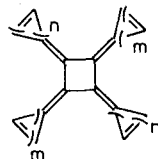
Mit der sehr energieaufwendigen und ohne Isolierung der Primärprodukte realisierten Cyclisierung der durch die Methanobrücke fixierten Polyene **F** ($n = 1, 2, 3$) ($4N + 2$) durch die Kölner Arbeitsgruppe³⁵ sind weitere Beispiele mit ausgedehnten delocalisierten Übergangszuständen bekannt.



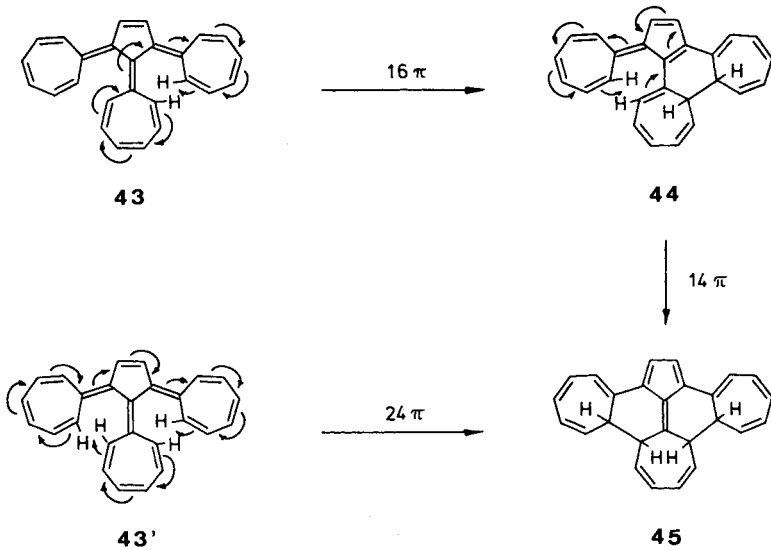
F



G



H



Reizvolle Substrate für die Verwirklichung noch extensiver delocalisierter Übergangszustände sind die analog den gekreuzt-konjugierten Polyenen **A** schematisierten Gerüste **G** und **H**. So ist in die zugehörigen Heptafulven-Verbindungen (**G, H**: $m = n = 3$) auch die Heptafulvalen-Teilstruktur **3** inkorporiert. Die 16π -Cyclisierung, z. B. **43** \rightarrow **44**, ist folglich jeweils die Konkurrenz zur Cyclisierung innerhalb der gesamten π -Peripherie [24π (**43'** \rightarrow **45**) bzw. 32π]. Wie stets im Falle der gekreuzt-konjugierten Polyene (**1, 2, 3, 5, 41**) beinhalten diese Elektrocyclisierungen die entropisch vorteilhafte Bildung sechsgliedriger Ringe. Es versteht sich, daß der stereoelektronische Vorteil der Substrate **G/H**, die sterisch erzwungene (helikale) Verdrillung der π -Peripherie im Grundzustand, Probleme bei der Herstellung verursacht.

Zu den mit diesen Polyelektronen-Elektrocyclisierungen verfolgten präparativen Zielsetzungen sei angemerkt, daß für **27** der, auch für die zu **2**³⁶) und **5**²⁴) gehörigen Fulvalene realisierte, Aufbau angular anellierter Tricyclen^{24,37}) durch – nicht unbedingt konzertierte – α, ω -Cycloaddition (evtl. 16π -Übergangszustand, vgl. **11**) in zwei Fällen beschrieben ist³⁸).



Die Arbeit wurde durch die *Deutsche Forschungsgemeinschaft*, u. a. durch ein Stipendium an S. K. (Tohoku Universität, Sendai, Japan), gefördert. Dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *BASF Aktiengesellschaft* danken wir für die großzügige Unterstützung. Herrn Prof. Dr. J. Michl gilt unser Dank für seine freundliche Hilfe bei den SCF-Rechnungen.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Bock-Monoskop, nicht korrigiert. – Elementaranalysen: Analytische Abteilung des Chemischen Laboratoriums Freiburg i. Br. – IR: PE 457. – UV: Zeiss DMR 21. – ^1H -, ^{13}C -NMR: Bruker WP 80, WM 250, WH 360 ($\delta_{\text{TMS}} = 0$; wo nicht anders spezifiziert, sind die 250-MHz-Daten angegeben; die durch * markierten Signale sind vertauschbar). – MS: Varian-MAT CH-4. – Sämtliche Experimente wurden in entgasten und wasserfreien Lösungsmitteln unter Schutzgas (N_2) durchgeführt. – Die Numerierung der Atome bezieht sich auf die systematischen Namen; nur 4 und seine Salze werden zur besseren Vergleichbarkeit analog **3** numeriert.

*3,3'-(1,2-Ethandiyl)bis-1,3,5-cycloheptatrien (6)*⁹⁾: Zu 5.6 g (0.23 mol) Magnesiumspänen in 50 ml Ether werden 60 ml einer Lösung von 74.0 g (0.40 mol) 3-(Brommethyl)-1,3,5-cycloheptatrien in 500 ml Ether gegeben. Bis zum Einsetzen der Reaktion wird unter Rühren erwärmt (evtl. I_2 -Zugabe). Danach wird die restliche Bromid-Lösung langsam zugepft, anschließend 1 h unter Rückfluß erhitzt und weitere 5–10 h bei Raumtemp. gerührt (Mg muß fast vollständig reagieren). Bei 0 °C wird 5proz. Salzsäure zugegeben, bis sich der Niederschlag völlig löst. Nach üblicher Aufarbeitung ergibt die Vakuumdestillation 60 g (71%) **6**, gelbliche Flüssigkeit, Sdp. 107–110 °C/0.2 Torr.

7,7'-(1,2-Ethandiyliden)bis-1,3,5-cycloheptatrien („Vinyloges Heptafulvalen“) (**3**)⁹⁾: Zu einer bei 0 °C gerührten Lösung von 41.7 g (1260 mmol) Triphenylmethyl-tetrafluoroborat in ca. 150 bis 180 ml Methylenchlorid (so viel Lösungsmittel, daß sich das Salz gerade löst) wird in 30 min die Lösung von 12.6 g (60.0 mmol) **6** in 20 ml Methylenchlorid getropft und 4 h bei 0 °C und eine weitere h bei 25 °C gerührt. Danach filtriert man den feinkristallinen, dunkelgrünen Niederschlag ab (Glasfritte) und wäscht zweimal mit 5 ml Methylenchlorid nach. Die Lösung des Niederschlags in 50 ml Acetonitril wird langsam in eine bei 0 °C gut gerührte Mischung von 50 ml Triethylamin und 50 ml Acetonitril getropft. Man setzt 1 l Pentan zu, filtriert und wäscht die Lösung 10mal mit 100 ml Wasser. Die auf ca. 50 ml eingeeengte Lösung (evtl. ausgefallenes **3** wird mit möglichst wenig Ether wieder gelöst) wird an basischem Aluminiumoxid (60/6 cm, 800 g, Pentan/Ether 19:1) chromatographiert, das Eluat der gelben Fraktion (Vorlauf: wenig Triphenylmethan) stark eingeeengt. Bei –80 °C kristallisieren 4.7 g (38%) **3** als metallisch glänzende Blättchen. – ^1H -NMR($[\text{D}_6]\text{Aceton}$): $\delta = 6.12$ (dd, 1-, 1'-H), 5.88 (dd, 6-, 6'-H), 5.61 (s, 1'', 2''-H), 5.58–5.52 (m, 3-, 4-, 3', 4'-H), 5.45 (m, 2-, 2'-H), 5.29 (m, 5-, 5'-H); $J_{1,2} = 12.0$, $J_{2,3} = J_{4,5} = 8.5$, $J_{5,6} = 12.2$ Hz. – ^{13}C -NMR($[\text{D}_6]\text{Aceton}$): $\delta = 143.6$ (C-6, -6'), 139.2 (C-7, -7'), 134.1 (C-1, -1'), 133.8, 132.1 (C-3, -4, -3', -4'), 129.3 (C-2, -2'), 127.3 (C-5, -5'), 121.4 (C-1'', -2''). Zuordnung durch selektive heteronucleare Entkopplung.

trans-12a,12b-Dihydrobenzo[1,2:3,4]dicyclohepten (14): Die Lösung von 309 mg (1.5 mmol) **3** in 200 ml säurefreiem Benzol wird unter Lichtausschluß 3 h auf 80 °C erwärmt. Nach Entfernen des Lösungsmittels filtriert man den Rückstand über eine kurze Al_2O_3 (bas.)-Säule (10/2 cm, 10 g, Ether/Pentan 1:9), engt ein und beläßt nach Versetzen mit 2 ml Pentan 24 h bei –80 °C: 290 mg (94%) gelbe Kristalle, Schmp. 41 °C. – UV (Isooctan): λ_{max} (ϵ) = 366 (6300), 284 (6000), 233 nm (12700). – ^1H -NMR(C_6D_6): $\delta = 6.63$ (dd, 4-, 9-H), 6.48 (dd, 3-, 10-H), 6.15 (d, 5-, 8-H), 6.01 (dd, 2-, 11-H), 5.98 (s, 6-, 7-H), 4.93 (dd, 1-, 12-H), 2.26 (d, 12a-, 12b-H); $J_{1,2} = J_{11,12} = 9.0$, $J_{2,3} = J_{10,11} = 5.7$, $J_{3,4} = J_{9,10} = 11.0$, $J_{4,5} = J_{8,9} = 6.0$, $J_{12,12a} = J_{1,12b} = 6.5$, $J_{12a,12b} \leq 2$ Hz. – ^{13}C -NMR($[\text{D}_6]\text{Aceton}$): $\delta = 131.6$, 130.6, 129.3 (C-5a, C-7a), 129.2, 127.5, 125.8, 125.0, 41.9 (C-12a, C-12b).

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}$ (206.3) Ber. C 93.16 H 6.84 Gef. C 92.97 H 7.00

Röntgenstrukturanalyse von 14: Der verwendete Kristall hatte die Abmessungen 0.01 mm · 0.02 mm · 0.004 mm. Die Messung der Reflexintensitäten wurde bei –60 °C mit einem $\text{P}2_1$ -Diffraktometer durchgeführt. Die Gitterkonstanten wurden nach der Methode der kleinsten Qua-

drate über die genauen Winkelwerte von 25 Reflexen bestimmt: $a = 1969.6(7)$, $b = 919.5(2)$, $c = 643.7(2)$ pm, $V = 1.166 \cdot 10^9$ pm³, die Dichte wurde zu 1.18 g cm⁻³ für $Z = 4$ berechnet. Die Auslöschungen weisen auf die Raumgruppe $Pna2_1$, für die die Reflexe $0kl: k + l = 2n + 1$ und $h0l: h = 2n + 1$ systematisch ausgelöscht sind. Die Intensitäten von 852 unabhängigen Reflexen ($2\Theta_{\max} = 115^\circ$) wurden mit Cu- K_α -Strahlung (Graphit-Monochromator) mit $\Theta/2\Theta$ -Abtastungen (Abtastbreite 2.8° , Abtastgeschwindigkeit $1 - 30^\circ \text{ min}^{-1}$) gemessen. Das Reflexprofil wurde nach dem *Lehmann-Larson-Algorithmus*³⁹⁾ mit einem Programm von *D. Schwarzenbach* analysiert. Eine Lorentz-Polarisationskorrektur wurde durchgeführt. Die Absorption ($\mu = 4.27 \text{ cm}^{-1}$, $\text{Transmission}_{\max} = 0.331$, $\text{Transmission}_{\min} = 0.227$) wurde empirisch mit 496 Ψ -Scans korrigiert. Alle Auswertungen wurden mit einem ECLIPSE S/200 Kleinrechner mit dem Programmsystem SHELXTL⁴⁰⁾ ausgeführt. Die Nichtwasserstoffatome wurden über direkte Methoden, die Wasserstoffatome durch Differenz-Fourier-Synthesen lokalisiert. Bei der kleinsten-Quadrate-Verfeinerung wurden 286 sehr schwache Reflexe ($I \leq 1.5 \sigma_I$) nicht berücksichtigt. Alle Wasserstoffatome erhielten einen gemeinsamen isotropen Temperaturfaktor und wurden nach einer normalen Verfeinerung mit idealer Geometrie an die entsprechenden Kohlenstoffatome in einem C-H-Abstand von 0.96 pm fixiert und mit ihnen verschoben. Alle anderen Atome erhielten anisotrope Temperaturfaktoren. Die polare Achse wurde durch den z -Parameter von C1, der auf 0.5 gesetzt wurde, fixiert. Die Verfeinerung konvergierte und wurde bei einer maximalen Verschiebung/Standardabweichung von 0.02 beendet. Eine anschließende Differenz-Fourier-Synthese zeigte nur Maxima $\leq 0.26 \cdot 10^6 \text{ epm}^{-3}$. Der ungewichtete R -Faktor ist 0.066 , der gewichtete R -Faktor ($R_w = \sum w^{1/2} \Delta / \sum w^{1/2} |F_o|$) ist 0.048 mit $w = 1/(\sigma_{F_o}^2 + 0.00017 F_o^2)$, wobei σ_{F_o} aus der Zählstatistik berechnet wurde. Durch die Gleichung ließen sich gleichverteilte Varianzen bezüglich $\sin \Theta$ und den Beträgen von F_o erreichen. Die Streufaktoren stammen von *Cromer und Mann*⁴¹⁾.

3,?-Dihydrobenzo[1,2:3,4]dicycloheptenylum-tetrafluoroborat (16): 43.7 mg (0.20 mmol) **17** in 0.5 ml CHCl_3 werden zu 68.3 mg (0.20 mmol) Triphenylmethyl-tetrafluoroborat in 1.0 ml $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CHCl}_3$ ($1:1$) gegeben. Nach 1 h (20°C) wird vom ausgeschiedenen Öl (ca. 37 mg, 60%) dekantiert und nach Waschen mit CHCl_3 und Trocknen i. Ölpumpenvak. in CD_2Cl_2 gelöst. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt ein Gemisch von Monokationen mit **16** als Hauptkomponente (ca. 70%). – $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 10.08$ (sd, 12-H), 9.72 (sd, 8-H), 9.21 (sdd, 10-H), 8.96 (sdd, 11-H), 8.94 (sdd, 9-H), 8.70 (d), 8.54 (d) (6-, 7-H), 7.34 (d, 1-H), 7.20 (d, 5-H), 6.67 (dt, 4-H), 6.59 (dt, 2-H), 2.55 (t, 3-H); $J_{1,2} = J_{4,5} = 10.0$, $J_{2,3} = J_{3,4} = 7.0$, $J_{6,7} = 8.5$, $J_{8,9} = 10.5$, $J_{9,10} = J_{10,11} = 9.5$, $J_{11,12} = 11.0$ Hz.

Bei der Reaktion von 43.7 mg (0.20 mmol) **17** mit 205.0 mg (0.6 mmol) Triphenylmethyl-tetrafluoroborat unter obigen Bedingungen ist auch nach 7 d bei 20°C kein Dikation **19** zu beobachten.

Zu einer Mischung von 0.4 ml AsCl_3 , 0.1 ml SbCl_5 und 0.2 ml CD_2Cl_2 werden 4 mg (0.02 mmol) **17** in 0.1 ml CD_2Cl_2 gegeben. Das nach Abtrennen von Ausgefallenem registrierte $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt nur Signale von **16**.

Beim Versetzen einer Lösung von **16** in wenig CD_2Cl_2 mit $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{D}$ erfolgt (laut $^1\text{H-NMR}$) innerhalb 3 d kein Austausch der Methylenprotonen durch Deuterium.

Versuche zum Nachweis von *Benzo[1,2:3,4]dicyclohepten (as-Tropazen) (15)*

a) *Reaktion von 14 mit MnO_2* : 6 mg (0.03 mmol) **14** in 50 ml Benzol und 1 g aktiv. Mangandioxid werden 1 Woche bei 25°C bzw. 5 h bei 80°C gehalten. Bei fortlaufender DC-Kontrolle wird kein farbiges Produkt erkannt; das Edukt läßt sich quantitativ zurückgewinnen.

b) *Reaktion von 14 mit 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-1,4-benzochinon (DDQ)*: Zu 6 mg (0.03 mmol) **14** in 0.2 ml CDCl_3 werden 7 mg (0.03 mmol) DDQ in 0.3 ml CDCl_3 gegeben: ca. 7 mg (50%) schwarzes Material fallen aus. Weder in der Reaktionslösung noch in der Lösung des Nieder-

schlags ($[D_6]DMSO$) findet sich ein Hinweis (DC, UV) auf ein tieffarbiges Produkt. Dasselbe gilt für die Reaktion in $[D_6]DMSO$ (homogene Lösung).

c) *Deprotonierung von 16*: Bei Zugabe einer verdünnten Lösung von **16** in CD_2Cl_2 zu Lösungen (-20 bis $-70^\circ C$) von Triethylamin, Pyridin, Diazabicyclononen, Diazabicycloundecen, Tetramethylpiperidin und Lithium-tetramethylpiperidid in CH_2Cl_2 bzw. Ether verschwindet die Farbe des Kations momentan, ohne daß ein tieffarbiges Produkt auftritt.

3,10-Dihydrobenzo[1,2:3,4]dicyclohepten (17) und 1,1a,6,10a-Tetrahydrocyclohepta[a]cyclopropa[ff]naphthalin (18): Die Lösung von 61.8 mg (0.30 mmol) **14** in 100 ml Benzol wird 5 h auf $180^\circ C$ erwärmt (Bombenrohr). Laut 1H -NMR-Spektrum entstehen **17** und **18** (Verhältnis 3:7; zusammen ca. 56 mg = 91%) neben mindestens zwei weiteren Isomeren. Bei $165^\circ C$ entstehen **17** und **18** im Verhältnis 8:2. Durch PSC-Trennung (zwei Platten, Pentan) erhält man in der unteren Fraktion reines **18** (ca. 30 mg) und in der oberen Fraktion ein Gemisch aus **17** (zu ca. 70% angereichert) und den beiden anderen Isomeren (ca. 20 mg).

17: 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 7.30$ (s, 6-, 7-H), 6.70 (d), 6.68 (d) (1-, 12-H, 5-, 8-H), 6.08 (dt), 6.04 (dt) (2-, 11-H, 4-, 9-H), 2.38 (t, 3-, 10-H); $J_{1,2} = J_{11,12} = J_{4,5} = J_{8,9} = 10.0$, $J_{2,3} = J_{10,11} = J_{3,4} = J_{9,10} = 7.0$ Hz.

18: 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 7.33$ (d), 7.21 (d) (2-, 3-H), 6.76 (d), 6.63 (d) (4-, 8-H), 6.67 (d, 9-H), 6.39 (dd, 10-H), 5.93 (ddd, 5-, 7-H), 2.50 (m, 1a-H), 2.45 (ddd), 2.27 (ddd) (6-, 6'-H), 2.05 (m, 10a-H), 1.61 (m, 1-H), -0.26 (m, 1'-H); $J_{1,1'} = 3.5$, $J_{1,1a} = J_{1,10a} = 9.0$, $J_{1',1a} = 5.0$, $J_{1',10a} = 4.8$, $J_{1a,10a} = 7.5$, $J_{2,3} = 8.0$, $J_{4,5} = 10.0$, $J_{5,6} = J_{5,6'} = 7.0$, $J_{6,6'} = 13.5$, $J_{6,7} = J_{6',7} = 7.0$, $J_{7,8} = J_{9,10} = 10.0$, $J_{10,10a} = 5.2$ Hz.

1,1a,10a,?-Tetrahydrocyclohepta[a]cyclopropa[ff]naphthalinylum-tetrafluoroborat (20): 20.6 mg (0.10 mmol) **18** in 0.3 ml $CHCl_3$ werden zu 34 mg (0.10 mmol) Trityl-tetrafluoroborat in 0.5 ml $CH_2Cl_2/CHCl_3$ (1:1) gegeben. Nach 1 h wird vom kristallinen Niederschlag (ca. 17 mg, 60%), dekantiert. – 1H -NMR (CH_2Cl_2): $\delta = 10.03$ (sd, 8-H), 9.61 (sd, 4-H), 9.08 (sdd, 6-H), 8.79 (sdd, 7-H), 8.74 (sdd, 5-H), 8.72 (d), 8.65 (d) (2-, 3-H), 7.47 (sd, 9-H), 7.07 (sdd, 10-H), 3.11 (m, 1a-H), 2.67 (m, 10a-H), 2.56 (m, 1-H), -0.25 (1'-H); $J_{1,1'} = 3.7$, $J_{1,1a} = J_{1,10a} = 9.0$, $J_{1',1a} = J_{1',10a} = 5.0$, $J_{1a,10a} = 7.0$, $J_{2,3} = 8.5$, $J_{4,5} = 10.5$, $J_{5,6} = J_{6,7} = 9.5$, $J_{7,8} = 11.0$, $J_{9,10} = 10.0$, $J_{10,10a} = 5.5$ Hz.

1,2-Di(2,4,6-cycloheptatrien-1-yliden)hydrazin (Troponazin) (4)¹¹⁾: Die Lösung von 3.18 g (30.0 mmol) Tropon und 1.60 g (23.0 mmol) Hydrazinhydrochlorid in 150 ml Methanol wird 3 h unter Rückfluß erhitzt. Man gießt auf 600 ml Wasser und extrahiert nach Zugabe von 5 ml Triethylamin mit Methylenchlorid (4×100 ml). Nach Trocknen und Einengen i. Vak. chromatographiert man Kieselgel (50/3 cm, 600 g, CH_2Cl_2 /Aceton 9:1), wobei **4** als erste, tiefrote Fraktion eluiert wird. Aus Pentan/Ether erhält man 1.49 g (48%) schwarze glänzende Plättchen, Schmp. $101 - 102^\circ C$. – UV (Ethanol): λ_{max} (ϵ) = 388 (16500), 285 (sh, 550), 245 nm (12500); $\epsilon_{220} = 8500$. – IR (KBr): 3150, 3010, 1630, 1545, 1485, 1465, 1250, 875, 830, 760, 550 cm^{-1} . – 1H -NMR (360 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 7.30$ (m, 1-H), 6.69 (m, 6-H), 6.30 (m, 2-, 5-H), 6.20 (m, 3-, 4-H); $J_{1,2} = 11.0$, $J_{5,6} = 12.5$ Hz. – ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 160.3$ (C-7), 139.6 (C-6), 133.4 (C-4), 132.0 (C-2), 131.5 (C-3), 130.9 (C-5), 130.4 (C-1). – MS ($45^\circ C$): $m/e = 209$ ($M^+ + H$, 17%), 208 (M^+ , 100), 207 (36), 161 (14), 160 (47), 90 (34), 89 (26), 78 (43), 63 (10), 59 (11).

$C_{14}H_{12}N_2$ (208.3) Ber. C 80.74 H 5.81 N 13.45 Gef. C 80.79 H 5.97 N 13.60

Thermolyse von 4: Wegen der Polymerisationsneigung von **4** ist eine rasche Verdampfung essentiell. Deshalb wird in der beschriebenen Apparatur⁴²⁾ mit einem einseitig geschlossenen Quarzrohr ohne Füllkörper thermolysiert: 208 mg (1.0 mmol) **4** werden in dem abgeschlossenen Ende des Rohrs fein verteilt (durch Eindampfen einer CH_2Cl_2 -Lösung) und direkt in dem auf $500^\circ C$ vorgeheizten Ofen verdampft. Wegen partieller Polymerisation ist der Endpunkt der Reaktion

nicht erkennbar; nach 15 min eluiert man das bräunliche Öl aus der gekühlten Vorlage (-196°C) mit 5 ml Pentan/Ether (9:1) und chromatographiert über Kieselgel (25/2 cm, 30 g). Zuerst eluiert man 80 mg (50%) eines Gemisches (2:1) von **25** und **26** (DC-Kontrolle) und anschließend eventuell restliche Spuren von **4**.

1,2-Di(2,4,6-cycloheptatrien-1-yliden)hydrazinium(+1)-tetrafluoroborat (Troponaziniumtetrafluoroborat) (32): Zur Lösung von 104 mg (0.50 mmol) **4** in 20 ml Ether gibt man bei 0°C die Lösung von 82 mg (0.50 mmol) Tetrafluoroborsäure-Diethylether-Komplex in 2 ml Ether. Nach 15 min bei 0°C dekantiert man den Ether und nimmt die wachartige Festsubstanz in Chloroform auf. Nach Filtrieren wird auf ca. 2 ml eingengt und Ether zugegeben, bis **32** ausfällt. Nach Absaugen, Waschen mit wenig Ether und Trocknen isoliert man 125 mg (85%) eines weinroten, hygroskopischen Salzes, Schmp. $114-116^{\circ}\text{C}$. – UV (Ethanol): λ_{max} (ϵ) = 415 (25000), 290 (5100), 267 (sh, 9500), 250 (sh, 16700) nm; $\epsilon_{220} = 19300$. – IR (KBr): 3030, 2970, 2930, 2890, 1640, 1530, 1515, 1420, 1260, 1225, 1080, 835, 760, 585, 560 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 /gesättigt mit H_2O): $\delta = 7.66$ (dd, 1-H)***, 7.39 (dd, 6-H)***, 7.31 (ddd, 2-H)*, 7.14 (ddd, 5-H)*, 7.03 (m, 3-, 4-H); $J_{1,2} = J_{5,6} = 12.0$, $J_{1,6} = 2.5$, $J_{2,3} = J_{4,5} = 7.0$, $J_{2,5} = 2.0$ Hz. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , -60°C): $\delta = 11.29$ (s, NH), 8.77 (dd, 1-H)****, 7.94 (dd, 6-H)****, 7.74 (ddd, 2-H)***, 7.63 (ddd, 5-H)***, 7.46 (m, 3-, 4-H), 7.23 (ddd, 6'-H)***, 7.10 (ddd, 5'-H)*, 6.95 (dd, 1'-H)***, 6.84 (ddd, 2'-H)*, 6.77 (m, 3', 4'-H); $J_{1,2} = J_{1',2'} = J_{5,6} = J_{5',6'} = 12.0$, $J_{1,6} = J_{1',6'} = 2.5$, $J_{2,3} = J_{2',3'} = J_{4,5} = J_{4',5'} = 7.0$, $J_{2,5} = J_{2',5'} = 2.0$ Hz. – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 160.8$ (C-7), 141.4 (C-5)***, 138.8 (C-2)***, 138.2 (C-4)***, 136.1 (C-6)*, 135.8 (C-3)***, 127.9 (C-1)*.

$\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{BF}_4\text{N}_2$ (296.1) Ber. C 56.79 H 4.43 N 9.46 Gef. C 56.35 H 4.16 N 9.16

1,2-Di(2,4,6-cycloheptatrien-1-yliden)hydrazinium(+2)-bis(tetrafluoroborat) [Troponazinium-bis(tetrafluoroborat)] (33): Zur Lösung von 104 mg (0.50 mmol) **4** in 3 ml Methylenchlorid gibt man bei Raumtemp. die Lösung von 164 mg (1.0 mmol) Tetrafluoroborsäure-Diethylether-Komplex in 1 ml Methylenchlorid. Nach 5 min gibt man 5 ml CCl_4 zu und engt i. Vak. auf ca. die Hälfte ein. Das Festprodukt wird abgesaugt und mit Chloroform gewaschen (**32** ist in Chloroform löslich), bis die ablaufende Flüssigkeit hellgelb bleibt. Nach Trocknen i. Vak. 140 mg (72%) eines hellgelben, hygroskopischen Salzes, Schmp. $152-154^{\circ}\text{C}$ (Zers.). – UV (Ethanol): λ_{max} (ϵ) = 428 (25300), 292 (3900), 267 (sh, 7800), 250 (sh, 14000) nm; $\epsilon_{230} = 17200$. – IR (KBr): 3480, 3420, 3060, 1640, 1480, 1375, 1325, 1245, 1060, 910, 840, 755, 590, 525 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD): $\delta = 7.62$ (dd, 1 H), 7.37–7.49 (m, 1 H), 7.25–7.37 (m, 2 H), 7.12–7.25 (m, 2 H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 /[D_6]Aceton 1:2): $\delta = 168.1$ (C-7), 142.5 (C-5)***, 140.1 (C-2)***, 139.4 (C-4)***, 137.2 (C-6)*, 135.9 (C-3)***, 128.4 (C-1)*.

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{B}_2\text{F}_8\text{N}_2$ (383.9) Ber. C 43.80 H 3.68 N 7.30 Gef. C 41.17 H 3.62 N 7.25

*5,8-Dihydro- (36) und 1,8-Dihydrodicyclohepta[*c*,*e*]pyridazin (37)*: Die Lösung von 208 mg (1.0 mmol) **4** in 10 ml CH_2Cl_2 wird mit 57 mg (0.5 mmol) Trifluoressigsäure versetzt und 3 d bei Raumtemp. stehengelassen. Nach Einengen i. Vak. chromatographiert man den festen Rückstand an Kieselgel (20/3 cm, 30 g). Zunächst wird mit CH_2Cl_2 eine grüne Fraktion (20 mg **39**); dann mit CH_2Cl_2 /Aceton (2:1) das Gemisch **36/37** (80:20, 166 mg, 80%) eluiert. Letzteres fällt nach Einengen i. Vak. als oxidationsempfindliches hellgelbes, bei -20°C erstarrendes Öl an.

36/37: UV (Ethanol): λ_{max} (ϵ) = 350 (sh, 4900), 315 (8000), 240 (sh, 8200) nm; $\epsilon_{230} = 9200$. – IR (CCl_4): 3040, 2980, 2880, 1630, 1390, 1370, 1110, 650 cm^{-1} .

36: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.22$ (d, 1-, 12-H), 6.75 (dd, 2-, 11-H), 6.23 (dd, 3-, 10-H), 6.05 (dt, 4-, 9-H), 3.50 (d, 5-, 8-H); $J_{1,2} = J_{11,12} = 11.0$, $J_{2,3} = J_{10,11} = 5.0$, $J_{3,4} = J_{9,10} = 10.0$, $J_{4,5} = J_{8,9} = 6.5$ Hz. – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 156.1$ (C-5a, -7a), 134.2 (C-2, -11), 129.8 (C-4, -9), 128.5 (C-12a, -12b), 126.4 (C-3, -10), 125.8 (C-1, -12), 34.8 (C-5, -8).

37 wird im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Gemisches an den Signalen (CDCl_3) mit $\delta = 7.60$ (d, 5-H), 3.53 (d, 8-H) und 3.13 (d, 1-H) unterschieden bzw. quantitativ bestimmt.

36/37: MS (50°C): $m/e = 209$ ($\text{M}^+ + 1$, 18%), 208 (M^+ , 100), 207 (14), 184 (19), 183 (42), 182 (46), 171 (12), 170 (77), 157 (12), 154 (18), 42 (26), 32 (18), 28 (61).

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2$ (208.3) Ber. C 80.74 H 5.81 N 13.45 Gef. C 80.51 H 5.63 N 13.52

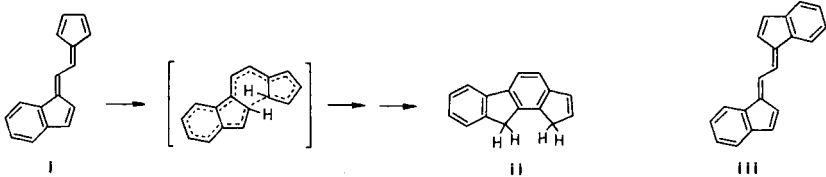
6,7-Dichlor-10H-8b,9-diazabenz[a]cyclohepta[4,5]benzo[1,2,3-cd]azulen-5,8-dion (38): Die Lösung von 150 mg (0.72 mmol) **36/37** und 200 mg (0.81 mmol) Chloranil in 100 ml Chloroform wird 3 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Filtrieren und Einengen chromatographiert man den Rückstand an einer Kieselgelsäule (20/3 cm, 30 g, Methylenchlorid). Nach wenig restlichem Chloranil eluiert man in der zweiten, blauen Fraktion **38**. Aus Methylenchlorid 23 mg (9%), dunkelblaue Nadeln, Schmp. $230-240^\circ\text{C}$ (Verkohlung ohne zu schmelzen). – UV (Acetonitril): λ_{max} (ϵ) = 750 (sh, 4400), 680 (8300), 636 (8000), 414 (9300), 400 (9000), 290 (sh, 17600), 263 (27000), $\epsilon_{230} = 26000$. – IR (KBr): 2930, 2850, 1650, 1545, 1475, 1410, 1285, 900, 885, 800, 765, 705, 680 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.57$ (d, 4-H), 6.58 (d, 14-H), 6.51 (dd, 13-H)**, 6.32 (d, 1-H), 6.13–6.24 (m, 12-H**, 3-H*), 5.97 (dt, 11-H), 5.89 (dd, 2-H*), 3.26 (d, 10-H); $J_{1,2} = J_{3,4} = J_{13,14} = 11.5$, $J_{10,11} = 6.5$, $J_{11,12} = 9.5$, $J_{2,3} = J_{12,13} = 7.5$ Hz. – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 138.1$, 133.8, 132.0, 128.5, 128.2, 127.9, 127.4, 124.2, 35.0 (CH_2). – MS (FD): $m/e = 384$ (19%), 383 (9), 382 (87), 381 (26), 380 (M^+ , 100), 191 (2).

$\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_2$ (381.2) Ber. C 63.01 H 2.64 Cl 18.60 N 7.35
Gef. C 62.41 H 2.32 Cl 19.55 N 6.99

5,11-Dihydro-9b,10-diazacyclohepta[a]cyclohepta[4,5]benzo[1,2,3-cd]azulen (39): Zur Lösung von 208 mg (1.0 mmol) **36/37** und 2.12 g (20.0 mmol) Tropon in 2 ml Methylenchlorid gibt man die Lösung von 10 mg Trifluoressigsäure in 1 ml Methylenchlorid. Nach 24 h Stehenlassen bei Raumtemp. wird über eine Kieselgelsäule (20/4 cm, CH_2Cl_2) filtriert, wobei nur eine grüne Zone eluiert wird. Daraus gewinnt man ca. 30 mg (10%) des grünscharzen **39**, Schmp. $170-180^\circ\text{C}$ (Verkohlung ohne zu schmelzen), das aus diversen Lösungen nicht kristallisierte. – UV (Isooctan): λ_{max} (ϵ) = 762 (650), 678 (1100), 608 (1100), 556 (800), 510 (550), 440 (12000), 422 (17500), 331 (16500), 263 (17500), 228 (sh, 26500); $\epsilon_{200} = 31000$. – IR (KBr): 3030, 1625, 1570, 1555, 1485, 1460, 1385, 1285, 750, 700, 670, 660 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (360 MHz, CDCl_3): $\delta = 6.54$ (d, 15-H), 6.19 (d, 1-H), 6.15 (d, 9-H), 6.10 (dd, 14-H), 6.05 (m, 7-, 8-H), 5.97 (dd, 13-H), 5.80 (dt, 6-H), 5.60 (m, 3-, 4-H), 5.48 (dt, 12-H), 5.04 (ddd, 2-H), 3.37 (d, 11-H), 2.89 (d, 5-H); $J_{1,2} = J_{3,4} = 11.0$, $J_{2,3} = 7.0$, $J_{5,6} = J_{11,12} = J_{13,14} = 6.0$, $J_{6,7} = J_{12,13} = 10.0$, $J_{8,9} = J_{14,15} = 11.5$, $J_{11,13} = 1.0$ Hz. – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 159.2$ (quart. C), 142.1, 137.8 (CH), 134.7, 128.7, 127.6, 126.4, 126.0, 125.8, 125.7, 125.2, 123.4, 122.1, 120.9, 117.0, (quart. C), 115.8, 109.4, 34.8 (CH_2), 23.2; vgl. **36**. – MS (110°C): $m/e = 296$ (M^+ , 100%), 295 (77), 294 (12), 293 (13), 269 (10), 268 (11), 148 (11), 146 (10).

$\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{N}_2$ (296.4) Ber. C 85.11 H 5.44 N 9.45 Gef. C 72.98 H 4.64 N 7.60

- 1) 40. Mitteil.: A. Beck, D. Hunkler und H. Prinzbach, *Tetrahedron Lett.*, im Druck.
 2) H. Sauter und H. Prinzbach, *Angew. Chem.* **84**, 297 (1972); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **11**, 296 (1972).
 3) H. Sauter, B. Gallenkamp und H. Prinzbach, *Chem. Ber.* **110**, 1382 (1977).
 4) Am Beispiel von **1** wurde auch der Einfluß der Benzoanellierung auf den elektrocyclischen Ringschluß untersucht. Während aus der Mono-Benzoverbindung **i** bei 140°C der Polycyclus **ii** entsteht (20%, Rest Polymere), ist **iii**^{5a)} bis ca. 200°C stabil. Von Hafner et al. wurde jüngst auch gezeigt, daß 2,2'-Di- und selbst 1,1',3,3' Tetra-*tert*-butylfulvadien (bei 140 bzw. 207°C) die 12-Elektronencyclisierung eingehen^{5b)}.



- 5) ^{5a)} M. Neuenschwander, R. Vögeli, H.-P. Fahrni, H. Lehmann und J.-P. Ruder, *Helv. Chim. Acta* **60**, 1073 (1977). – ^{5b)} R. Brand, H.-P. Krimmer, H.-J. Lindner, V. Sturm und K. Hafner, *Tetrahedron Lett.* **1982**, 5131.
 6) H. Prinzbach, H. Bingmann, A. Beck, D. Hunkler, H. Sauter und E. Hädicke, *Chem. Ber.* **114**, 1697 (1981).
 7) ^{7a)} H. Bingmann, L. Knothe, D. Hunkler und H. Prinzbach, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 4053. – ^{7b)} A. Beck, L. Knothe, D. Hunkler und H. Prinzbach, ebenda **23**, 2431 (1982).
 8) K. N. Houk in *Pericyclic Reactions*, Bd. II, S. 181, (A. P. Marchand und R. E. Lehr), Academic Press, N. Y. 1977; J. C. Jutz, *Top. Curr. Chem.* **73**, 125 (1978); I. Fleming, *Grenzorbitale und Reaktionen organischer Verbindungen*, Verlag Chemie, Weinheim 1979; E. N. Marvell, *Thermal Electrocyclic Reactions*, Academic Press, N. Y. 1980.
 9) S. Kuroda, M. Oda und Y. Kitahara, *Angew. Chem.* **85**, 93 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **12**, 76 (1973).
 10) In einer späteren Arbeit berichtet dieselbe Arbeitsgruppe, daß das 1'',2''-Dicyanderivat von **3** die α,ω -Cyclisierung eingeht, in einer Fußnote wird erwähnt, daß **3** ebenfalls thermisch instabil ist und in ein tricyclisches Produkt unbekannter Struktur übergeht: S. Kuroda, T. Asao, M. Funamizu, H. Kurihara und Y. Kitahara, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 251.
 11) *Non-Aqueous Solution Chemical Research Laboratories* (Erf. Y. Kitahara, T. Asao und M. Funamizu), Japan. Pat. 11629 ('64) (2. April 1962) [*Chem. Abstr.* **61**, 16021 f (1965)].
 12) D. J. Bertelli, T. G. Andrews jr. und P. O. Crews, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 5286 (1969).
 13) H. Günther und R. Wenzl, *Z. Naturforsch., Teil B* **22**, 389 (1967).
 14) R. B. Woodward und R. Hofmann, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 395 (1965).
 15) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer 50277, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
 16) M. Traetteberg, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 4265 (1964); B. Nuber, W. Tochtermann und J. Weiss, *Chem. Ber.* **112**, 1316 (1979), und dort zit. Lit.
 17) M. Randić, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 444 (1977); B. A. Hess und L. J. Schaad *J. Org. Chem.* **36**, 3418 (1971).
 18) B. Haas und W. Grimme, Privatmitteilung.
 19) J. Beeby und P. J. Garratt, *J. Org. Chem.* **38**, 3051 (1973).
 20) H. J. Dauben, L. R. Honnen und K. H. Harmon, *J. Org. Chem.* **25**, 1442 (1960), und dort zit. Lit.
 21) A. P. ter Borg und H. Kloosterziel, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **82**, 741 (1963); A. P. ter Borg, H. Kloosterziel und N. van Meurs, *Proc. Chem. Soc., London* **1962**, 359, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **82**, 717 (1963); E. Weth und A. S. Dreiding, *Proc. Chem. Soc., London* **1964**, 59.
 22) H. Bingmann, Dissertation, Univ. Freiburg 1978; vgl. D. P. Craig, L. Radom und H. F. Schaefer, *Aust. J. Chem.* **31**, 261 (1978).
 23) L. Pauling, *Grundlagen der Chemie*, Verlag Chemie, Weinheim 1973; A. Streitwieser und C. H. Heathcock, *Organische Chemie*, Verlag Chemie, Weinheim 1980; S. W. Benson, *J. Chem. Educ.* **42**, 502 (1965); vgl. auch E. E. Schweizer und S. N. Hirwe, *J. Org. Chem.* **47**, 1652 (1982); T. Wagner-Jauregg, *Synthesis* **1976**, 349, und dort zit. Lit.

- 24) L. Knothe, H. Prinzbach und E. Hädicke, Chem. Ber. **114**, 1656 (1981).
- 25) M. Schäfer-Ridder, A. Wagner, M. Schwamborn, H. Schreiner, E. Devrou und E. Vogel, Angew. Chem. **90**, 894 (1978); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **17**, 853 (1978).
- 26) R. Gompper, A. Studeneer und W. Elser, Tetrahedron Lett. **1968**, 1019; K. Yamamoto, S. Kajigaeshi und S. Kanemasa, Chem. Lett. **1977**, 85, 91; R. Gandolfi und L. Toma, Tetrahedron **36**, 935 (1980); B. D. Dean und W. E. Truce, J. Org. Chem. **45**, 5429 (1980); W. E. Truce und B. D. Dean, Heterocycles **18**, 343 (1982).
- 27) H. E. Zimmermann und S. Somasekhara, J. Org. Chem. **82**, 5865 (1960).
- 28) C. Wentrup und K. Wilczek, Helv. Chim. Acta **53**, 1459 (1970).
- 29) D. Kolbah und D. Korunčev in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. X/2, S. 111, Thieme, Stuttgart 1967.
- 30) Vgl. G. E. Lewis, J. Org. Chem. **25** 2193 (1960).
- 31) Vgl. K. Hafner, H. J. Lindner und W. Wassem, Heterocycles **11**, 387 (1978).
- 32) L. J. Luskus und K. N. Houk, Tetrahedron Lett. **1972**, 1925; S. Ito, K. Takase, N. Kawabe und H. Sugijama, Bull. Chem. Soc. Jpn. **39**, 253 (1966); T. Nozoe, T. Asao, E. Takahashi und K. Takahashi, ebenda **39**, 1310 (1966).
- 33) A. Beck, Dissertation, Univ. Freiburg 1983.
- 34) L. Knothe, H. Prinzbach und H. Fritz, Liebigs Ann. Chem. **1977**, 687, und dort zit. Lit.
- 35) E. Vogel, Isr. J. Chem. **20**, 215 (1980).
- 36) H. Prinzbach und W. Rosswog, Angew. Chem. **73**, 543 (1961); M. Neuenschwander und W. K. Schenk, Chimia **26**, 194 (1972); W. K. Schenk, R. Kyburz und M. Neuenschwander, Helv. Chim. Acta **58**, 1099 (1975).
- 37) H. Prinzbach, Pure Appl. Chem. **28**, 281 (1971); H. Prinzbach, H. Knöfel und E. Woischnik in Aromaticity, Pseudoaromaticity, Antiaromaticity, The Jerusalem Symposium on Quantum Chemistry and Biochemistry III, S. 269, Jerusalem 1971; H. Prinzbach und H.-W. Schneider, Angew. Chem. **85**, 1112 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **12**, 1007 (1973); J. D. White und T. Furuta, Synth. Commun. **3**, 459 (1973); V. Blumenstock, Dissertation, Univ. Freiburg, in Vorbereitung.
- 38) W. v. E. Doering und G. Schröder zit. in R. B. Woodward in Aromaticity, Chem. Soc., Spec. Publ., Bd. 21, London 1967; I. Erden und D. Kaufmann, Tetrahedron Lett. **22**, 215 (1981).
- 39) R. H. Blessing, P. Coppens und P. Becker, J. Appl. Crystallogr. **7**, 488 (1972).
- 40) G. M. Sheldrick, SHELXTL Revision 2.4 (Dezember 1979).
- 41) D. T. Cromer und J. B. Mann, Acta Crystallogr., Sect. A **24**, 321 (1968).
- 42) R. Schwesinger, H. Fritz und H. Prinzbach, Chem. Ber. **112**, 3317 (1979).

[290/82]